

А. Я. ЯКУБОВИЧ и Г. В. МОЦАРЕВ

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ГАЛОИДИРОВАНИЯ ФЕНИЛХЛОРСИЛАНОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 7 V 1953)

Из небольшого числа работ по галоидированию ароматических силанов известно, что действие галоидов в общем случае может происходить в двух направлениях.

Так, при действии брома на тетрафенилсилан (1) происходит не бромирование, а отщепление фенильной группы. Аналогичная реакция наблюдалась при действии брома на пара-бистриэтилфенилсилан в присутствии железа (2). Напротив, при хлорировании триэтилфенилсилана был получен триэтилхлорфенилсилан (3). Аналогично при действии хлора на дифенилдихлорсилан и фенилметилдихлорсилан в присутствии FeCl_3 , SbCl_3 , SbCl_5 как катализаторов при температуре 70—120° получаются хлорпроизводные ароматических силанов, содержащие атомы хлора в бензольных ядрах (4).

Более подробные данные как о свойствах, так и о методах получения имеются для таких соединений, как пара-хлор и пара-бромфенилтрихлорсиланы, ди(парабромфенил)дихлорсилан, которые синтезировались с помощью соответствующих магнийорганических соединений (2, 5).

Из приведенного выше обзора следует, что рассматриваемая область химии мало изучена.

В настоящей статье описываются некоторые особенности реакций хлорирования и бромирования фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана

Хлорирование и бромирование фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана изучались в присутствии обычных катализаторов, применяемых при галоидировании ароматических соединений (металлическое железо, хлористый алюминий, треххлористая сурьма, иод).

При действии хлора и брома на фенилтрихлорсилан в присутствии указанных катализаторов происходит энергичная экзотермическая реакция, приводящая к образованию соответствующих галоидопроизводных фенилтрихлорсилана. Однако, если хлорирование фенилтрихлорсилана при различных температурах и молярных соотношениях фенилтрихлорсилана и хлора дает возможность получить всю гамму хлорпроизводных фенилтрихлорсилана от монохлор- до пентахлорпроизводного, каждое из которых может быть выделено в индивидуальном виде (6), то бромирование фенилтрихлорсилана в ядро в тех же условиях идет сравнительно легко лишь до образования дибромпроизводного. Получить трибромпроизводное бромированием фенилтрихлорсилана или дибромфенилтрихлорсилана в присутствии железа или треххлористой сурьмы не удалось.

При хлорировании дифенилдихлорсилана (в присутствии катализаторов) было найдено, что только в случае хлорирования до монохлор-

производного образуется индивидуальное соединение, представляющее собой (парахлорфенил)фенилдихлорсилан. При более глубоком хлорировании образуются трудно разделяемые смеси изомеров ди-, три-, тетра-, пента- и гексахлорпроизводных, кипящие в узком интервале температур (7).

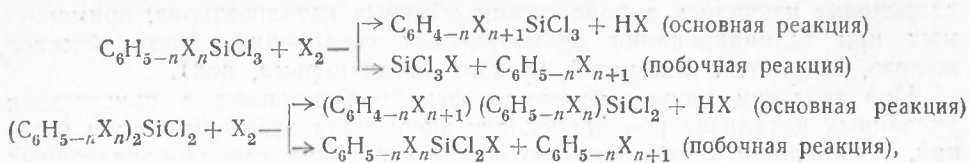
Интересно, что в отсутствие катализаторов галоидирование фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана не происходит даже при 200°.

Изучение галоидирования фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана показало, что в зависимости от природы применяемого катализатора названные реакции сопровождаются параллельно идущим в большей или меньшей степени побочным процессом. Последний протекает с образованием продуктов, возникающих в результате расщепления галоидом реагирующих молекул по C—Si-связи. Эта побочная реакция, названная нами «деструктивным галоидированием», в случае дифенилдихлорсилана выражена резче, чем при галоидировании фенилтрихлорсилана в тех же условиях.

Так, если при хлорировании фенилтрихлорсилана эта реакция наблюдается в заметной степени лишь при применении в качестве катализатора AlCl₃, то в случае дифенилдихлорсилана процесс деструктивного галоидирования легко происходит не только в присутствии AlCl₃ и FeCl₃, но и SbCl₃.

С другой стороны, сравнение результатов взаимодействия фенилтрихлорсилана с хлором и бромом в присутствии FeCl₃ позволяет сделать следующее заключение: скорость реакции деструктивного галоидирования зависит не только от природы применяемого катализатора и хлорсилана, но также и от природы самого галоидирующего агента. Действительно, если в случае хлорирования фенилтрихлорсилана в присутствии FeCl₃ процесс деструктивного хлорирования имеет место в очень малой степени лишь при образовании пентахлорпроизводного, то при бромировании фенилтрихлорсилана в тех же условиях этот процесс обнаруживается уже при получении дибромпроизводного, что сказывается на его выходе. В опытах синтеза трибромфенилтрихлорсилана деструктивное бромирование оказалось единственно наблюдаемой реакцией, чем и объясняется безуспешность попыток его получения.

Продуктами расщепления фенилхлорсиланов при галоидировании их в присутствии AlCl₃, FeCl₃, SbCl₃ являются, с одной стороны, кремнийсодержащие соединения (SiX₄, C₆H₅SiX₃ или его галоидопроизводные), с другой,— галоидопроизводные бензола. Таким образом, реакции галоидирования фенилхлорсиланов протекают по схемам:



где X = Cl или Br.

Галоидирование фенилхлорсиланов в присутствии иода не сопровождается процессом расщепления по C—Si-связи.

Для доказательства строения получающихся, как описано выше, галоидопроизводных фенилхлорсиланов были использованы реакции расщепления этих соединений при помощи хлористого алюминия (8) и бромной воды. Первая из этих реакций ранее наблюдалась различными авторами (9) для незамещенных ароматических силанов, таких, как тетрафенилсилан, триэтилфенилсилан и др. Расщепление же C—Si-связи с помощью бромной воды описано лишь на примере тетра(нитрофенил)силана (10). В приложении к галоидозамещенным

Галоидофенилхлорсиланы обладают резким запахом, дымят на воздухе, перегоняются в вакууме без разложения и хорошо растворимы в большинстве обычных органических растворителей.

Поступило
25 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Polis, Ber., 19, 1012 (1886). ² G. Grüttner, M. Cauer, Ber., 51, 1283 (1918). ³ A. Ladenburg, Ber., 7, 387 (1874). ⁴ E. Rochow, Ам. пат. 2258219, 1941. ⁵ G. Grüttner, E. Krause, Ber., 50, 1559 (1917). ⁶ Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, Авт. свид. 77730, 1949; А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, Авт. свид. 78468, 1949. ⁷ А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, Авт. свид. 87646, 1950. ⁸ А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, ДАН, 88, № 1, 87 (1953). ⁹ W. E. Evison, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 2774 (1931); З. М. Манулкин, ЖОХ, 18, 299 (1948); Б. Н. Долгов, О. К. Панина, ЖОХ, 18, 1293 (1948). ¹⁰ F. S. Kipping, Cusa, J. Chem. Soc., 1088 (1935).